

米团花的化学成分研究

浦湘渝 周 俊

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

摘要 从米团花 (*Leucosceptrum canum* Smith) 鲜叶中分到三个化学成分, 经光谱测定和化学反应已确定它们的化学结构分别为异香紫苏醇 (isosclaveol) I; 柳穿鱼黄素 (pectolinarigenin) II; β -谷甾醇 (β -sitosterol) III。其中化合物 I 为新的天然存在的 labdane 类型二萜化合物。

关键词 米团花; 二萜; 黄酮

米团花 (*Leucosceptrum canum* Smith) 为唇形科米团花属植物, 该属植物均此一种, 产于我国云南、四川和西藏东南部, 是一种蜜源植物。但其化学成分至今未见报道。我们将米团花的乙醇抽提物的乙醚萃取部分经硅胶柱层析分离纯化后得到三个化合物, 经光谱测定和化学反应确定了它们的化学结构分别为异香紫苏醇 (isosclavrol) I; 柳穿鱼黄素 (pectolinarigenin) II; β -谷甾醇 (β -sitosterol) III。其中化合物 I 为新的天然存在的 labdane 类型的二萜化合物。

化合物 I: 为无色片状结晶, mp 133°C, MS 出现分子离子峰 m/z 308 及碎片离子峰 290, 273, 177, 结合元素分析得分子式 $C_{20}H_{30}O_2$ 。 1H NMR 中出现了 0.75, 0.77, 0.86, 1.14, 1.26 (各 3H, s), 表示该化合物存在 5 个甲基, 5.06, 5.23, 5.83, 5.87 及红外光谱中出现在 1640, 914 cm^{-1} 提示该化合物含有一个末端双键, ^{13}C NMR δ : 74.9, 74.0 的出现及红外光谱出现在 3325 cm^{-1} 表示出该化合物含有羟基。化合物 I 的乙酰化物 1H NMR δ ($CDCl_3$): 1.95, 2.00 证实了该化合物含有二个羟基。以上所述该化合物属于二环二萜醇类化合物。

早期已有人从 *Dacrydium* 的一些植物中得到此类化合物——香紫苏醇 (sclareol) [1, 2, 3], 它的分子量及 IR; 1H NMR; ^{13}C NMR 与化合物 I 极为相似, 仅仅是熔点和 ^{13}C NMR 的 C_{13} 位和 C_{16} 位的 δ 值出现差异。化合物 I 的 C_{13} 、 C_{16} 位明显地向低场位移了 0.9 和 3.3 ppm, 而这样大的差异使我们考虑到是否是化合物 I 的 C_{13} 位羟基和 C_{16} 位的甲基在空间的排列不同而出现的结果。化合物 I 的旋光度测定证实了我们的推测是正确的, sclareol 的熔点为 104—106°C, $[\alpha]_D^{20} - 6.2^\circ$, 而化合物 I 的熔点为 133°C, $[\alpha]_D^{25} + 15.8^\circ$, 证明了它们是极为相似的化合物, 仅仅是原子在空间的排列不同。因此, 化合物 I 是 sclareol 的非对映异构体。sclareol 的 C_{13} 位是 S 构型, 而化合物 I 的 C_{13}

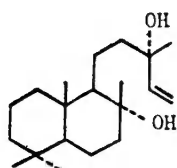
位应为R构型,该化合物首次从植物中分离到。

化合物Ⅰ:浅黄色针状结晶,mp 222—223℃,MS(m/z): 314, 299, 283, 167, 结合元素分析得分子式 $C_{17}H_{14}O_6$, IR ν_{max} : 3420, 1586, 1515 cm^{-1} 出现了强吸收峰,提示了该化合物存在着羟基和芳环,827 cm^{-1} 的特征吸收峰的出现证明芳环上的取代是AA'BB'系统取代。 1H NMR在3.99, 3.75出现了二个甲氧基信号,根据MS的108的碎片离子峰的出现可以确定芳环上的取代基是一个甲氧基,而6.95 (1H, C_8-H), 6.90 (1H, C_3-H) 提示了羟基没有连接在 C_3 和 C_8 位,只能连接在 C_5 , C_6 , C_7 位。UV (CH_3OH) 在276和332nm处出现了强吸收峰,加入三氯化铝试剂后测定分别向长波处位移了18和24 nm,证明了化合物Ⅰ中的羟基是连接在 C_5 , C_7 位上,而 OCH_3 是连接在 C_6 位上, ^{13}C NMR已证实了这一推断。 1H NMR 出现在7.96, 7.08, 6.95, 6.90更进一步证实了该化合物的芳环取代是以AA'BB'系统存在,根据一系列的光谱数据综合分析,化合物Ⅰ应为pectolinarigenin[4]。 ^{13}C NMR数据见表1。

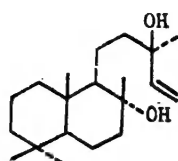
化合物Ⅱ为 β -sitosterol。

表1 各化合物的 ^{13}C NMR化学位移(δ , ppm)
Table 1 Carbon-13 chemical shifts of the compounds

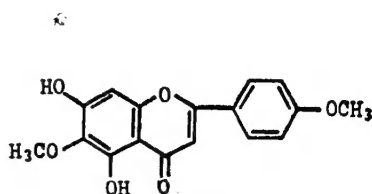
C	Ⅰ	sclareol	Ⅱ	pectolinarigenin
1	39.7	39.4		
2	18.5	18.2	163.0	163.0
3	42.0	41.7	102.7	102.8
4	33.4	33.0	181.9	181.3
5	56.0	55.8	152.5	153.4
6	19.1	18.7	131.2	131.2
7	45.1	44.7	156.9	157.0
8	74.9	74.5	94.0	94.0
9	62.0	61.5	152.1	152.1
10	39.2	38.9	104.0	103.9
11	20.5	20.1	122.6	122.7 C-1'
12	44.1	43.8	127.8	127.9 C-2',6'
13	74.0	73.1	114.2	114.3 C-3',5'
14	145.2	146.6	162.0	162.0 C-4'
15	111.8	110.5	55.4	55.3 6-OCH ₃
16	29.3	26.0	59.6	59.6 4-OCH ₃
17	24.4	24.0		
18	33.2	33.0		
19	21.5	21.2		
20	15.3	15.1		



sclareol



iso-sclareol



pectolinarigenin

实 验 部 分

熔点用微量显微熔点仪测定, 未经校正; 紫外光谱用 UV-210A 型仪测定; 红外光谱用 IR-450 型仪测定; 核磁共振光谱用 WH-90 型, Bruker-400 型仪测定; 质谱用 Finnigan-4510 型仪测定; 旋光度用 Jasco J-20 仪测定。

将昆明西山采集的米团花鲜叶 10 kg 用工业乙醇冷浸三次, 浓缩乙醇液得到乙醇提取物 1220 g, 加入 2000 ml 水稀释后用石油醚、乙醚分别于分液漏斗中萃取, 得到乙醚提取物 210 g。将乙醚提取物进行硅胶柱层析分离纯化, 洗脱剂为石油醚-丙酮梯度洗脱; 展开剂为石油醚-丙酮 (7 : 3); 石油醚-醋酸乙酯 (8 : 2); 显色剂: 10% H_2SO_4 乙醇溶液。

化合物 I: 无色片状结晶, mp 133 $^{\circ}\text{C}$, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$, 元素分析 (%): 计算值 C 77.9, H 11.7; 实测值 C 78.82, H 12.23。MS m/z (EI, 70 eV): 308, 290, 273, 257, 192, 177, 137。IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3325, 2925, 1640, 1455, 1380, 1187, 914。 ^1H NMR δ (CDCl_3): 0.75, 0.77, 0.86, 1.14, 1.26 (各 3H, s, $\text{CH}_3 \times 5$), 3.22 (2H, br, $\text{OH} \times 2$, 重水交换后消失); 5.06, 5.23 (2H, dd, $J=12\text{ Hz}$, $J=18\text{ Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.83, 5.87 (1H, dd, $J=10.8\text{ Hz}$, $J=10.7\text{ Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$)。乙酰化物 MS m/z (EI, 70 eV): 392, 333, 318, 274, 204, 191, 177, 137。 ^1H NMR δ (CDCl_3): 0.77, 0.79, 0.85, 1.44, 1.52 (各 3H, s, $\text{CH}_3 \times 5$); 1.95, 2.00 (各 3H, s, $\text{OAc} \times 2$); 2.60 (1H, d); 5.13, 5.16 (2H, dd, $J=11.4\text{ Hz}$, $J=18\text{ Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.63, 5.98 (1H, dd, $J=11\text{ Hz}$, $J=10.9\text{ Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), ^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物 II: 浅黄色针状结晶, mp 222—223 $^{\circ}\text{C}$, 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$, 元素分析 (%): 计算值 C 64.96, H 4.49; 实测值 C 65.40, H 4.57。MS m/z (EI, 70 eV): 314, 299 ($\text{M}-\text{CH}_3$), 283 ($\text{M}-\text{OCH}_3$), 271, 181, 167, 133, 108。IR ν_{\max} cm^{-1} : 3470, 1663, 1630, 1586, 1515, 1466, 1376, 1167, 827。UV λ (CH_3OH): 276, 332, 加三氯化铝试剂后位移到 294, 356。 ^1H NMR δ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): 3.75, 3.99 (各 3H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$), 6.90 (1H, s, C_3-H), 6.95 (1H, s, C_8-H), 7.08 (2H, d, $J=7\text{ Hz}$), 7.96 (2H, d, $J=7\text{ Hz}$, 芳环质子 AA'BB' 系统), 13.4 (OH , 重水交换后消失), ^{13}C NMR 见表 1。

化合物Ⅱ：无色片状结晶，mp 137℃，分子量414，IR 及薄层层析均与β-谷甾醇一致。

参 考 文 献

- 1 Almqvist Sven-olof, et al. *Acta Chimica Scandinavica* 1975; B 29, 695—702
- 2 Giles J A, et al. *Tetrahedron* 1962; 18, 169—176
- 3 Buckwalter Brian L, et al. *Helvetica Chimica Acta* 1975; 58, 1567—1573
- 4 Harborne J B, Mabry T J. *The flavonoids advances in research*. Chapman and Hall Ltd. 1982; 56

STUDIES ON THE CHEMICAL COMPONENTS FROM LEUCOSCEPTRUM CANUM

Pu Xiangyu, Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract Three compounds were isolated from fresh leaves of *Leucoscepttrum canum* Smith. Their chemical structures were determined by spectra data and chemical reactions as isosclareorin I, pectolinarigenin II, and β-sitosterol III, respectively. Among them I is a new natural terpenoid possessing labdane type.

Key words *Leucoscepttrum canum*; Labdane diterpenoid; Flavonoid